

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.06.03

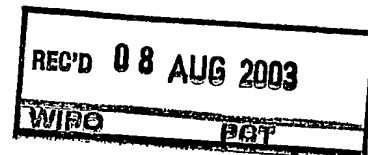
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 8 5 3 5 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 8 5 3 5 4]

出 願 人 新日本石油化学株式会社
Applicant(s):

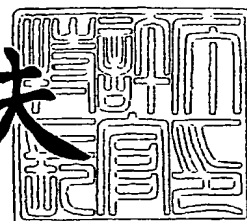


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 NPCH14-035

【提出日】 平成14年 6月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区栗木 1 - 2 6 - 2 2 - 4 0 3

 【氏名】 室内 聡士

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上平間 6 1 2 - 2 - 2 0 9

 【氏名】 中山 敏雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区宮内 3 - 2 3 - 2

 【氏名】 山田 佳邦

【特許出願人】

 【識別番号】 000231682

 【氏名又は名称】 日本石油化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100062225

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 秋元 輝雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 001580

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9707198

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 全芳香族液晶ポリエステル樹脂成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融点 3 2 0 ℃ 以上の全芳香族液晶ポリエステル 9 0 ～ 4 5 重量%、アスペクト比が 2 以下の無機球状中空体 1 0 ～ 4 0 重量%、アスペクト比が 4 以上の無機充填材 0 ～ 1 5 重量%（全体で 1 0 0 重量%）を配合した組成物を射出成形して得られる、比誘電率が 3 . 0 以下、誘電正接が 0 . 0 4 以下の全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物成形体。

【請求項 2】 前記全芳香族液晶ポリエステルが、p - ヒドロキシ安息香酸（I）、テレフタル酸（II）、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル（III）（これらの誘導体を含む。）を 8 0 ～ 1 0 0 モル%（但し、（I）と（II）の合計を 6 0 モル%以上とする。）、および、（I）（II）（III）のいずれかと脱縮合反応可能な他の芳香族化合物 0 ～ 2 0 モル%を重縮合してなるものであることを特徴とする請求項 1 記載の成形体。

【請求項 3】 前記全芳香族液晶ポリエステルの融点 + 2 0 ℃ における見かけ粘度が 5 0 0 0 ポアズ以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 4】 前記アスペクト比が 2 以下の無機球状中空体が、平均粒径 5 ～ 2 0 0 μ m、体積中空率 5 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 5】 前記アスペクト比 4 以上の無機充填材が平均径 2 0 μ m 以下のガラス繊維、および／または、平均粒径 1 0 0 μ m 以下のタルクであり、かつ、その重量%が 5 ～ 1 5 の範囲にあること、を特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 6】 前記成形体が厚さ 0 . 5 mm 以下の部分を含み、かつ、当該部分の比誘電率が 3 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の成形体を送受信部品の固定あるいは保持部材として有する携帯用無線通信機器。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物の成形体に関する。さらに詳しくは、マイクロ波、ミリ波などの高周波帯域で用いられる通信機器用デバイスのプラスチック部品として有用な液晶ポリエステル樹脂組成物成形体に関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

近年、高度情報化社会の進展とともに、パソコンや携帯電話などの情報通信機器の伝送情報量および伝達速度は爆発的に増大している。特に、無線による通信システムでは、より高速高密度通信への要求により、その使用周波数帯はますます高周波領域に移行している。

【0 0 0 3】

信号伝播速度を高速化するためには、信号伝搬遅延時間を短縮することが重要な課題であり、そのためには情報通信機器に使用する材料の低誘電率化が必須となる。また、高周波領域においては、高周波は熱に変換して損失する性質があるため、電気信号を効率よく伝達するためには誘電損失（誘電率 $\epsilon \times$ 誘電正接 $\tan \delta$ ）の小さい材料が必要であり、ここでも材料の低誘電率化は要求されている。

【0 0 0 4】

すなわち、情報通信機器に使用されるプラスチック部品には、ハンダ耐熱性、成形加工性、寸法安定性に加え、電気的特性として比誘電率および誘電正接が低いことが重要な要求特性として挙げられている。特に、これらの要望が強いのは、携帯用無線通信機器の基板材料やその送受信素子の固定あるいは保持部材においてである。

【0 0 0 5】

比誘電率が特に低いプラスチック材料としてはフッ素樹脂やポリオレフィン系樹脂などが知られ、例えばテフロン（登録商標）の比誘電率は2程度、ポリプロピレンは2.4程度である。しかしながら、これらの樹脂においては、耐熱性、

成形性や機械的特性に問題があり、誘電特性とこれら種々の特性を兼ね備えたプラスチック材料の開発が要望されている。一方、近年の電子機器の小型化、軽量化要求はさらに強化され、プリント配線基板表面において部品の実装密度を向上させるリフロー法に対応できる耐熱性も望まれている。

【0006】

液晶ポリエステルは、他のプラスチック材料に比べて成形性が良好で、寸法安定性に優れ、さらに、ハンダリフローに耐える高い耐熱性を有しており、電気・電子部品に使用される材料としては、理想的な特性を有している。しかしながら、従来の液晶ポリエステルは、誘電率が3.0を超えるものがほとんどであり、3.0以下であっても、上記の電気・電子産業分野の要求を満たすような成形性、耐熱性、低誘電率および低誘電正接のバランスに優れた液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル組成物は知られていなかった。

【0007】

液晶ポリエステルの成形体は、通常は無機充填材を配合した組成物から得られるが、通常の充填剤を配合すると誘電正接は改良されるが比誘電率は高くなる。成形体の比誘電率を低下させるために、誘電率の低い空気を含む球状の中空充填材を配合しようとするのが考えられる。しかし、0.5mm以下の厚さの部分を含むような電子部品用の成形体を射出成形法で製造すると、配合した中空充填材が破壊されると配合効果が損なわれ、比誘電率の改善効果が減ずる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、液晶ポリエステルの耐ハンダリフロー等の耐熱性を保持しつつ、従来の液晶ポリエステル樹脂組成物ではなし得なかった誘電特性を有し、マイクロ波、ミリ波などの高周波帯域で用いられる情報通信機器に使用される成形体を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、融点320℃以上の全芳香族液晶ポリエステル90～45重量%、アスペクト比が2以下の無機球状中空体10～40重量%、アスペクト比

が4以上の無機充填材0～15重量%（全体で100重量%）を配合した組成物を射出成形して得られる、比誘電率が3.0以下、誘電正接が0.04以下の全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物成形体に関するものである。

【0010】

本発明の第2は、本発明の1の成形体において、前記全芳香族液晶ポリエステルの、p-ヒドロキシ安息香酸（I）、テレフタル酸（II）、4,4'-ジヒドロキシジフェニル（III）（これらの誘導体を含む。）を80～100モル%（但し、（I）と（II）の合計を60モル%以上とする。）、および、（I）（II）（III）のいずれかと脱縮合反応可能な他の芳香族化合物0～20モル%を重縮合してなるものである。

【0011】

本発明の第3は、前記成形体において、前記全芳香族液晶ポリエステルの融点+20℃における見かけ粘度が5000ポアズ以下であることを特徴とするものである。

【0012】

本発明の第4は、前記成形体において前記アスペクト比が2以下の無機球状中空体が、平均粒径5～200 μ m、体積中空率50%以上であることを特徴とするものである。

【0013】

本発明の第5は、前記成形体において、前記アスペクト比4以上の無機充填材が平均径20 μ m以下のガラス繊維、および／または、平均粒径100 μ m以下のタルクであり、かつ、その重量%が1～15の範囲にあること、を特徴とするものである。

【0014】

本発明の第6は、前記成形体が厚さ0.5mm以下の部分を含み、かつ、当該部分の比誘電率が3以下であることを特徴とするものである。

【0015】

本発明の第7は、前記成形体を送受信部品の固定あるいは保持部材として有する携帯用無線通信機器に関するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる全芳香族液晶ポリエステルは、一般にサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、異方性溶融体を形成するものである。本発明の液晶ポリエステルは、融点が320℃以上のものである。融点とは、示差走査熱量計において吸熱ピークが検出されることをいい、具体的な測定方法は、20℃/分で室温から昇温してポリマーを融解させて得られた吸熱ピークをTm1とし、10℃/分で150℃まで冷却して、さらに20℃/分で昇温した時に得られる吸熱ピークをTm2とし、このTm2を融点とする。融点が320℃以上とは少なくとも320℃以上の領域に吸熱ピークが検出されることをいい、320℃未満に個別のピークが検出されてもよい。融点が320℃未満の場合は、耐熱性が低くハンダ付け工程に耐えられないので好ましくない。

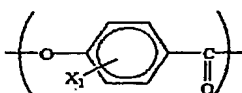
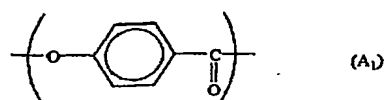
【0017】

本発明で用いる液晶ポリエステルの構造単位としては、例えば、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたもの、等が挙げられ、具体的構造単位としては、例えば下記のもの挙げられる。

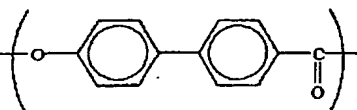
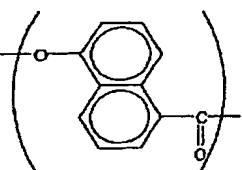
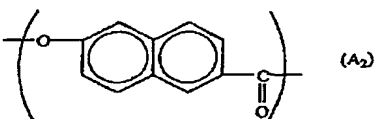
【0018】

芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構造単位：

【化1】



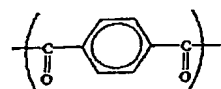
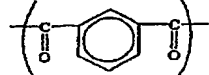
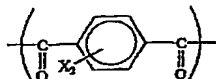
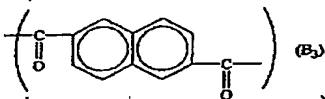
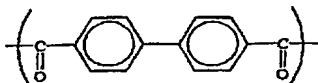
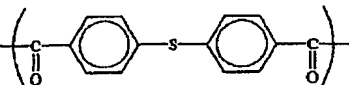
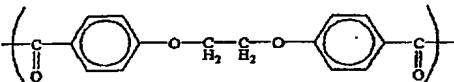
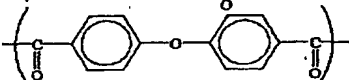
(X₁: ハロゲン原子またはアルキル基)



【0019】

芳香族ジカルボン酸に由来する構造単位:

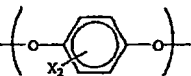
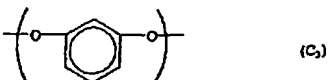
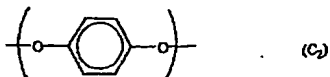
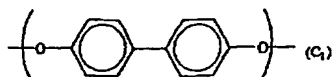
【化2】

(B₁)(B₂)(X₂: ハロゲン原子、アルキル基、またはアリール基)(B₃)

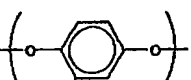
【0020】

芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：

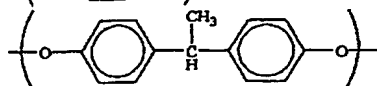
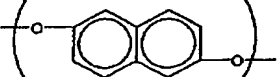
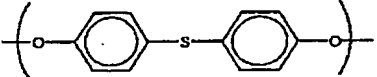
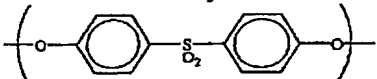
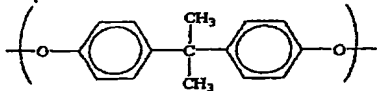
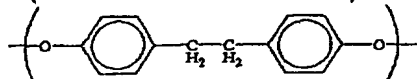
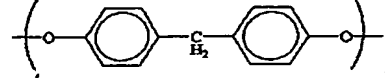
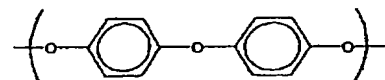
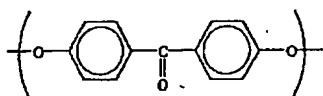
【化3】



(X_2 : ハロゲン原子、アルキル基、またはアリール基)



(X_3 : H、ハロゲン原子、またはアルキル基)



【0021】

耐熱性、機械物性、加工性のバランスの観点から、好ましい液晶ポリエステル

樹脂は、上記構造単位 (A_1) を 30 モル% 以上有するもの、さらに好ましくは (A_1) と (B_1) をあわせて 60 モル% 以上有するものである。これらの条件を満たすことにより、分子構造の剛直性が確保され、2 軸混練機等の混練時、および、射出成形時に過度の応力が加わることがなくなり、中空体の破壊を低減することができる。また、結晶部の融解潜熱が低下して溶融に必要とされる熱量が低下して容易に溶融状態に移行するため、加熱下の溶融混練工程で無機球状中空体を破壊することが少ない。さらに、液晶ポリエステルの融点 + 20 °C における見かけ粘度が 5000 ポアズ以下であるものをもちいることにより、この効果をより確実なものとすることができる。

また、上記構造単位の組み合わせとしては、

- ・ (A_1)、(B_1)、(C_1)
- ・ (A_1)、(B_1)、(B_2)、(C_1)
- ・ (A_1)、(B_1)、(B_2)、(C_2)
- ・ (A_1)、(B_1)、(B_3)、(C_1)
- ・ (A_1)、(B_1)、(B_3)、(C_2)
- ・ (A_1)、(B_1)、(B_2)、(C_1)、(C_2)
- ・ (A_1)、(A_2)、(B_1)、(C_1)

が好ましく、特に好ましいモノマー組成比としては、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル (これらの誘導体を含む) を 80 ~ 100 モル% とこれら以外の芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸からなる群から選ばれる芳香族化合物 0 ~ 20 モル% (両者を合わせて 100 モル% とする) とを重縮合してなる芳香族ポリエステルである。p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルが 80 モル% 以下になると耐熱性が低下し好ましくない。

【0022】

本発明で用いる液晶ポリエステルの調製方法としては、公知の方法を採用することができる。溶融重合のみによる製造、あるいは溶融重合と固相重合の 2 段重合による製造方法を用いることができる。具体的な例示としては、芳香族ジヒドロキシ化合物、芳香族ジヒドロキシカルボン酸および芳香族ジカルボン酸から選

択されたモノマーを反応器に仕込み、無水酢酸を投入してモノマーの水酸基をアセチル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、および4,4'-ビフェノールを窒素雰囲気下の反応器に投入し、無水酢酸を加えて無水酢酸還流下にアセトキシ化を行い、その後昇温して150～350℃の温度範囲で酢酸を留出しながら脱酢酸溶融重縮合を行うことによりポリエステルを製造する方法が挙げられる。重合時間は、1時間から数十時間の範囲で選択することができる。本発明のサーモトロピック液晶ポリエステルの製造においては、製造前にモノマーの乾燥を行ってもよく、行わなくてもよい。

【0023】

溶融重合により得られた重合体についてさらに固相重合を行う場合は、溶融重合により得られたポリマーを固化後に粉碎してパウダー状もしくはフレーク状にした後、公知の固相重合方法により、例えば、窒素などの不活性雰囲気下において200～350℃の温度範囲で1～30時間熱処理する。固相重合は、攪拌しながら行ってもよく、また攪拌することなく静置した状態で行ってもよい。

【0024】

重合反応において触媒は使用してもしなくてもよい。使用する触媒としては、ポリエステルの重縮合用触媒として従来公知の触媒を使用することができ、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチアネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金属塩触媒、N-メチルイミダゾールなどの有機化合物触媒等が挙げられる。

【0025】

また、溶融重合における重合器は特に限定されるものではないが、一般の高粘度反応に用いられる攪拌設備、例えば、錨型、多段型、螺旋帯、螺旋軸等の各種形状の攪拌機またはそれらを変形したものを有する攪拌槽型重合器、具体的にはワーナー式ミキサー、バンバリーミキサー、ポニーミキサー、ミュラーミキサー、ロールミル、連続操作可能のコニーダー、パグミル、ギアコンパウンダーなどから選ぶことが望ましい。

【0026】

無機球状中空体の具体例としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、ガラス、シラス、フライアッシュ、ホウ酸塩、リン酸塩、セラミックス等の無機質材料からなるものが挙げられる。これら無機球状中空体が成形体中に分散すると、見かけ上、成形体は微細な気泡を含有するものとなり、比誘電率が低くなる。これら中空体は組成物の製造工程、および／または、成形工程での応力の履歴を受けることによって破損が不可避であるので、強度が高いほど好ましいが、強度を追求するあまり比重の大きい材料からなる中空体を採用すると成形体が重くなって商品価値が低下することがある。電子部品への応用を検討する場合、これらのバランスの観点からは好ましいものをあげれば、ガラスバルーンもしくはシラスバルーン、セラミックバルーンと称する微小中空体であり、最も好ましいのはガラスバルーンである。

【0027】

なお、無機球状中空体のアスペクト比は2以下である。アスペクト比が2を超えると中空体が破損しやすく好ましくない。本発明に用いる微小中空球体の平均粒径は、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ のものが好ましく、特に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、微小中空体の体積中空率は、比誘電率の低下および誘電損失の改善のためには50%以上のものが好ましく、また、微小中空体の破損率制御のために80%以下のものが好ましい。体積中空率とは、 $100 \times (1 - \text{微小中空体の真比重} / \text{微小中空体の材料比重})$ で求めることができる。上記粒径および体積中空率の範囲を外れると組成物中に存在する中空部が低下し、比誘電率の低下効果が低くなり好ましくない。また、比誘電率の低下効果が低いと、誘電正接が適正な値であっても、結果として誘電損失の改善が発現できないため好ましくない。具体的な例示としては、住友スリーエム(株)製のガラスバブルス(商品名:スコッチライトS-60)、東海工業(株)製のガラス微小中空体(商品名:セルスターPZ-6000)などが挙げられる。これらは必要に応じてサーモトロピック液晶ポリエステルとの密着性を向上させるために、シランカップリング剤などによる予備処理を施すこともできる。

無機球状中空体が10重量%未満では成形体の比誘電率および誘電正接の改良効果が充分でなく、40重量%を超えると成形体の機械的物性および成形時の樹

脂組成物の流動性の低下が起こり好ましくない。

【0028】

本発明の成形体にさらに高い剛性が要求される場合には、必要に応じアスペクト比4以上の無機充填材を15重量%（前記全芳香族液晶ポリエステルおよび前記無機球状中空体と合わせて100重量%）まで添加することができる。15重量%を超えると流動性の低下が起こり、混練時、射出成形時に内部応力が増加して無機球状中空体を破壊することがあるのでため好ましくない。

【0029】

本発明に用いるアスペクト比4以上の無機充填材としては、例えばガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカアルミナ繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素もしくは黒鉛繊維、さらにアルミニウム、チタン、銅などの金属の繊維状物質、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ウオラストナイトがあげられる。

これらの中でも、平均径 $20\mu\text{m}$ 以下のガラス繊維、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下のタルクを5～15重量%添加すると、バランスの優れた全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物成形体を得られる。

【0030】

本発明では、その効果を妨げない範囲で他の充填材、例えば、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、タルク、クレー、ケイ藻土、などのケイ酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナ、硫酸カルシウム、その他各種金属粉末、各種金属箔、フッ素系ポリマー、芳香族ポリエステル、芳香族ポリイミド、ポリアミドなどからなる耐熱性高強度の繊維のような有機充填材などが挙げられる。

【0031】

更に、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコー

ル、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど)、染料(たとえばニグロシンなど)および顔料(たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど)を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0032】

本発明の全芳香族液晶ポリエステル樹脂成形品用の組成物を製造する方法に特に制限はない。好ましくは、1対の2条スクリュをする混練機で、ポッパーから投入した液晶ポリエステルを溶融後、中途フィード口から無機球状中空体を投入する方法が好ましい。これらは、2軸混練機と呼ばれるもので、これらの中でも、切り替えし機構を有することで無機球状中空体の均一分散を可能とする異方向回転式であるもの、無機球状中空体の食い込みが容易となるバレルースクリュウ間の空隙が大きい40mm ϕ 以上のシリンダー径を有するもの、および、バレルースクリュウ間の大きいかみ合い率1.45以上のものが好ましい。

【0033】

このようにして得られる液晶性樹脂組成物から射出成形により得られた成形体は、優れた耐熱性、成形性、機械的特性および誘電特性を有し、高周波帯域で使用される情報通信機器に使用するプラスチック材料として有用である。

【0034】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例における性能の測定方法および評価方法を以下に示す。

【0035】

(1) 比誘電率および誘電正接

日精樹脂工業(株)製UH-1000射出成形機により成形した60mm \times 60mm \times 1mmの平板を、横河ヒューレットパッカー(株)製のインピータンスアナライザー(4192A)を用いて、ASTM D150に準拠して23℃、1MHzにて測定した。

【0036】

(2) 融点

示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）社製）によりリファレンスとして α -アルミナを用いて融点測定を行った。測定温度条件は $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温から昇温してポリマーを融解させて得られた吸熱ピークを T_{m1} とし、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 150°C まで冷却して、さらに $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときに得られる吸熱ピークを T_{m2} とし、この T_{m2} を融点とした。

【0037】

(3) 流動性評価

幅 8 mm \times 長さ 25 mm \times 厚さ 0.2 mm の短冊状成形体の金型を用い、日精樹脂工業（株）製 UH-1000 射出成形機を用いて、射出圧 $= 800\text{ kg}/\text{cm}^2$ で長手方向に射出成形し、成形体を成形した。その際、完全に充填できたものを○、ショートショットが発生したものを×として評価した。

【0038】

(4) 成形品の表面性状

日精樹脂工業（株）製 UH-1000 射出成形機を用いて成形した $60\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の平板表面を目視観察して、平滑な表面性状を持つものを○、表面性状が平滑でないものを×とした。

【0039】

(5) ハンダ耐熱性

1 mm 厚の ASTM1822 のダンベルを、新潟鉄工（株）製 MIN7 射出成形機により成形し、そのダンベルを所定温度のハンダ浴に浸し、変形、そりが発生しない最高温度をハンダ耐熱温度とした。

【0040】

(6) 破損していない無機球状中空体の重量%

下記式 (a) により求めた。

$$\rho = 100 / \left[\alpha / \rho_1 + \beta / \rho_2 + \gamma (1 - X) / \rho_3 + \gamma X / \rho_4 \right] - (a)$$

α : 全芳香族液晶ポリエステル樹脂の重量%

β : アスペクト比 4 以上の無機充填材の重量%

γ : アスペクト比2以下の無機球状中空体の重量%

ρ : 全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物の比重

ρ_1 : 全芳香族液晶ポリエステル樹脂の比重

ρ_2 : アスペクト比4以上の無機充填材の比重

ρ_3 : アスペクト比2以下の無機球状中空体の真比重

ρ_4 : 無機球状中空体の材料比重

ここで、

X : 無機球状中空体の破損率

$\gamma(1-X)$: 破損していない無機球状中空体の重量%

γX : 破損した無機球状中空体の重量%。

【0041】

全芳香族液晶ポリエステルの製造例を以下に示す。

液晶ポリエステルAの製造：

SUS316を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する6L重合槽（日東高压社製）にp-ヒドロキシ安息香酸1330.1g（9.63モル）、p,p'-ビフェノール597.7g（3.21モル）、テレフタル酸453.5g（2.73モル）、イソフタル酸79.7g（0.48モル）を仕込み、重合槽の減圧一窒素注入を2回行なって窒素置換を行なった後、無水酢酸1736.9g（17.0モル）を添加し、攪拌翼の回転数100rpmで150℃まで1時間で昇温して還流状態で2時間アセチル化反応を行なった。アセチル化終了後、酢酸留出状態にして0.5℃/分で昇温して、330℃において重合物をリアクター下部の抜き出し口から取り出した。取り出した重合体を粉碎機により20メッシュ以下に粉碎し、円筒型回転式リアクターを有する加熱装置（旭硝工(株)製）により固相重合を行なった。円筒型回転式リアクターに粉碎した重合体を投入し、窒素を1リットル/分流通させ、回転数20rpmで280℃まで2時間かけて昇温して280℃で3時間保持した後、300℃まで30分で昇温して3時間保持し、310℃まで30分で昇温して3時間保持した後、室温まで1時間で冷却して重合体を得た。得られたポリマーの融点は378℃であり、400℃における偏光顕微鏡観察で、溶融状態において光学的異方性が観察された。

【0042】

液晶ポリエステルBの製造:

SUS316を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する6L重合槽(日東高压社製)にp-アセトキシ安息香酸810g(4.50モル)、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸690g(3.00モル)を仕込み、重合槽の減圧-窒素注入を2回行なって窒素置換を行なった後、攪拌翼の回転数100rpmで300℃まで2時間で昇温して、300℃で30分間、320℃で30分間、そして、8.0torrに減圧して320℃で2時間重合させた後、反応混合物を系外に取り出して粉碎機により20メッシュ以下に粉碎した。この粉体を円筒型回転式リアクターを有する加熱装置(旭硝工(株)製)により固相重合を行なった。円筒型回転式リアクターに粉碎した重合体を投入し、窒素を1リットル/分流通させ、回転数20rpmで240℃で5時間処理して液晶ポリエステルを得た。得られた重合体の融点は281℃であった。また、320℃における偏光顕微鏡観察で、熔融状態において光学的異方性が観察された。

【0043】

以下の実施例および比較例で使用した充填剤を示す。

- (1) 無機球状中空体A: 住友3M(株)製、S-60(アスペクト比1、平均粒径30 μ m、真比重0.60、材料比重2.50)
- (2) 無機球状中空体B: 東海工業(株)製、PZ-6000(アスペクト比1、平均粒径40 μ m、真比重0.75、材料比重2.50)
- (3) ガラス繊維(チョップドガラスファイバー): 旭ファイバーグラス(株)製、PX-1(アスペクト比350、平均繊維径10 μ m、平均繊維長さ3.5mm、比重2.54)
- (4) タルク: 日本タルク(株)製、MSKY(アスペクト比7、平均粒径24 μ m、比重2.77)

【0044】

<実施例1>

シリンダー径46mmの2軸押出機(神戸製鋼(株)製KTX-46)を用い、シリンダーの最高温度400℃にて液晶ポリエステルA80重量%を最上流部

から供給し、下流部から無機球状中空体A 20重量%を供給して熔融混練してペレットを得た。その際の押出量は100kg/時間で行った。シリンダー温度390℃において各種試験片を成形し試験を行った。

【0045】

<実施例2>

液晶ポリエステルA 70重量%と無機球状中空体A 30重量%を実施例1と同様に熔融混練してペレットを得て、試験片を成形し試験を行った。

【0046】

<実施例3>

実施例1と同じ装置を用い、液晶ポリエステルA 80重量%とガラス繊維5重量%を上流部から供給し、下流部から無機球状中空体A 15重量%を供給して熔融混練してペレットを得て、実施例1と同様に試験片を成形し試験を行った。

【0047】

<実施例4>

実施例1と同じ装置を用い、液晶ポリエステルA 60重量%とガラス繊維8重量%を上流部から供給し、下流部から無機球状中空体A 32重量%を供給して熔融混練してペレットを得て、実施例1と同様に試験片を成形し試験を行った。

【0048】

<実施例5>

実施例1と同じ装置を用い、液晶ポリエステルA 60重量%とタルク8重量%を上流部から供給し、下流部から無機球状中空体A 32重量%を供給して熔融混練してペレットを得て、実施例1と同様に試験片を成形し試験を行った。

【0049】

<実施例6>

液晶ポリエステルA 60重量%と無機球状中空体B 40重量%を実施例1と同様に熔融混練してペレットを得て、試験片を成形し試験を行った。

【0050】

<比較例1>

液晶ポリエステルA 40重量%と無機球状中空体A 60重量%を実施例1と同

様に熔融混練してペレットを得て、試験片を成形し試験を行った。

【0051】

<比較例 2>

液晶ポリエステル A 100 重量%を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

【0052】

<比較例 3>

液晶ポリエステル A 70 重量%と無機球状中空体 B 30 重量%をリボンブレンダーで混合し、その混合物を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

【0053】

<比較例 4>

実施例 1 と同じ押出機を用い、シリンダーの最高温度 320℃にて液晶ポリエステル B 70 重量%を最上流部から供給し、下流部から無機球状中空体 A 30 重量%を供給して熔融混練してペレットを得た。その際の押出量は 100 kg/時間で行った。シリンダー温度 300℃において各種試験片を成形し試験を行った。

【0054】

<比較例 5>

液晶ポリエステル A 70 重量%とガラス繊維 30 重量%をリボンブレンダーで混合し、その混合物を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

【0055】

<比較例 6>

液晶ポリエステル A 70 重量%とタルク 30 重量%をリボンブレンダーで混合し、その混合物を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

【0056】

表 1 に実施例および比較例の組成比を、表 2 に実施例および比較例の評価結果

を示した。

【表 1】

表-1

	液晶ポリエステル ル (重量%)		微小中空球体 C (重量%)		微小中空体以外の充填 材 D (重量%)	
	A	B	A	B	ガラス繊維	タルク
実施例 1	80		20			
実施例 2	70		30			
実施例 3	80		15		5	
実施例 4	60		32		8	
実施例 5	60		32			8
実施例 6	60			40		
比較例 1	40		60			
比較例 2	100					
比較例 3	70			30		
比較例 4		70	30			
比較例 5	70				30	
比較例 6	70					30

【0057】

【表 2】

表-2

	樹脂組成物の比重	破損した微小中空体 E 重量%	(D + E) / C	比誘電率	誘電正接	ハンダ耐熱性 (°C)	成形品の表面性状	流動性評価
実施例 1	1.11	0.8	0.04	2.73	0.026	330	○	○
実施例 2	1.01	1.5	0.05	2.64	0.023	325	○	○
実施例 3	1.20	1.1	0.43	2.91	0.030	330	○	○
実施例 4	1.04	3.2	0.38	2.85	0.026	330	○	○
実施例 5	1.04	2.9	0.37	2.86	0.027	320	○	○
実施例 6	1.07	3.6	0.10	2.84	0.023	320	○	○
比較例 1	1.06	27.0	0.82	3.11	0.022	330	×	×
比較例 2	1.38	—	—	3.02	0.035	300	×	○
比較例 3	1.24	10.5	0.54	3.12	0.031	330	○	○
比較例 4	1.02	2.4	0.09	2.68	0.025	300℃以下	○	○
比較例 5	1.60	—	—	3.61	0.033	340	○	○
比較例 6	1.62	—	—	3.65	0.034	330	○	○

【0058】

表-2より、本発明の全芳香族液晶ポリエステル樹脂成形体（実施例）は、比誘電率が3.0以下、誘電正接が0.04以下になっており、さらに、流動性評価試験によって0.5mm以下の厚み部分を有する射出成形体の成形が可能であった。また、ハンダ耐熱性および成形品の表面性状も優れていた。それに対し、比較例1、2、3のように本発明と異なる液晶ポリエステルを用いた樹脂組成物では、比誘電率が3.0を上回っており、比較例1においては射出成形における薄肉流動性、比較例2においては成形品の表面性状に問題が生じた。また、比較例4のように、液晶ポリエステルの融点が本発明の規定範囲から外れた場合、ハンダ耐熱性が劣る結果となった。また、比較例5、6のように無機球状中空体を充填しない場合は、比誘電率は3.0を上回る結果となった。

【0059】

【発明の効果】

融点が320℃以上の全芳香族液晶ポリエステル90～45重量%とアスペク

ト比が2以下の無機球状中空体10～40重量%およびアスペクト比が4以上の無機充填材0～15重量%（合計して100重量%とする）が配合した樹脂組成物から成形された比誘電率が3.0以下、誘電正接が0.04以下の成形体は情報通信機器に適した誘電特性を有しており、かつハンダ耐熱性、成型加工性および寸法安定性に優れているので、携帯電話等の情報通信機器の基板材料、送受信素子の固定あるいは保持部材として優れている。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 液晶ポリエステルの耐ハンダリフロー等の耐熱性を保持しつつ、従来の液晶ポリエステル樹脂組成物ではなし得なかった誘電特性を有し、マイクロ波、ミリ波などの高周波帯域で用いられる情報通信機器に使用される成形体を提供することを目的とする。

【解決手段】 融点 320℃以上の全芳香族液晶ポリエステル 90～45重量%、アスペクト比が2以下の無機球状中空体 10～40重量%、アスペクト比が4以上の無機充填材 0～15重量%（全体で 100重量%）を配合した組成物を射出成形して得られる、比誘電率が 3.0 以下、誘電正接が 0.04 以下の全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物成形体。

【効果】 本発明の成形体は情報通信機器に適した誘電特性を有しており、かつハンダ耐熱性、成型加工性および寸法安定性に優れているので、携帯電話等の情報通信機器の基板材料、送受信素子の固定あるいは保持部材として優れている。

【選択図】 なし

特願 2002-185354

出願人履歴情報

識別番号

[000231682]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
氏 名 日本石油化学株式会社
2. 変更年月日 2002年 6月27日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
氏 名 新日本石油化学株式会社
3. 変更年月日 2003年 5月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目2番6号
氏 名 新日本石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.